

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-301297

(43)Date of publication of application : 08.12.1988

(51)Int.Cl.

C10M173/00  
 //(C10M173/00  
 C10M101:02  
 C10M101:04  
 C10M107:42 )  
 C10N 20:04  
 C10N 20:06  
 C10N 40:24

(21)Application number : 62-136228

(71)Applicant : DAIDO KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 30.05.1987

(72)Inventor : TANAKA SEISUKE

HIBI TORU

SUMITOMO MASAMI

MORIKAWA HIROKICHI

YAMAMOTO KAZUYOSHI

KUROKO TSUTOMU

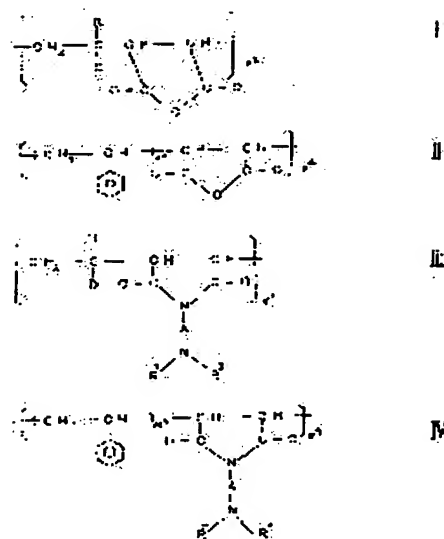
## (54) METAL ROLLING OIL COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title compsn. which is excellent in fluid circulation stability, plate out amt., lubricating property, etc. and facilitates control of rolling operation, and which comprises a lubricating oil component and a particular compd.

CONSTITUTION: A polymeric substance of formula IWII (wherein B is -CH<sub>3</sub>, R1O-; R1 is a 1W18C straight-chain or branched alkyl; D is H, CH<sub>3</sub>; n<sub>2</sub> is 5W1,000; n<sub>3</sub> is 1W3; and n<sub>4</sub> is n<sub>2</sub>) is reacted with an amine compd. selected from among N-aminoethylpiperidine, N-aminopropylpiperidine, N-aminoethyl-4- pipercoline, etc., thereby obtaining a reactive imide compd. (iii). A

lubricating oil component (a) selected from among animal and vegetable oils, mineral oils and fatty acid esters is mixed with 0.1W10wt.% at least one member selected from a vinyl ether-maleic anhydride copolymer (i) having repeating units of formula III (wherein R2WR3 are each H or R1; A is a 1W10C straight-chain or branched alkyl, -R6-O-R7; R6WR7 are each a 1W4C alkyl; and n<sub>1</sub> is n<sub>2</sub>), a styrene-maleic acid copolymer (ii) having repeating units of formula IV and component (iii).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

BEST AVAILABLE COPY

the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-301297

⑤Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

④公開 昭和63年(1988)12月8日

```

C 10 M 173/00
//C 10 M 173/00
      101:02
      101:04
      107:42)
C 10 N 20:04
      20:06
      40:24

```

7921-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 8 頁)

⑤④発明の名称 金属圧延油組成物

②特 照 昭62-136228

出願 昭62(1987)5月30日

⑫発	明者	田中	政輔	兵庫県尼崎市東園田町5丁目7番12号
⑫発	明者	日比	徹	大阪府高槻市浦堂1丁目219-30
⑫発	明者	住友	正実	奈良県大和郡山市矢田山町88番地
⑫発	明者	守川	博吉	大阪府堺市新金岡町4丁目3番15-902号
⑫発	明者	山本	和義	奈良県奈良市杉ヶ町57番地2
⑫発	明者	黒子	力	奈良県大和郡山市矢田町6527番地の7
⑪出	願人	大同化学工業株式会社		大阪府大阪市北区梅田1丁目2番2-1400号
⑭代	理人	弁理士 尾関 弘		

## 明細部

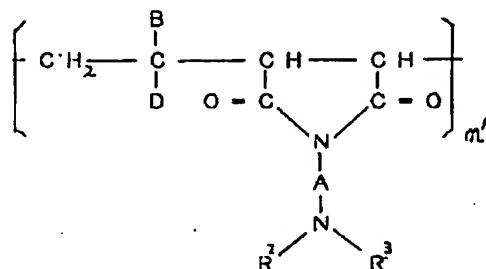
### 1. 発明の名称

金屬延展油組成物

## 2. 待許請求の範囲

(1) (A) 動物油類、鉱物油並びに脂肪酸エステル  
の少なくとも1種である潤滑油成分、及び

(B) (イ) 下記式

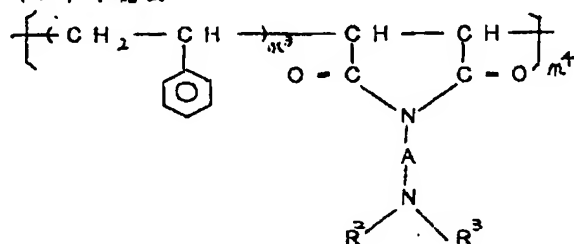


(但し式中  $R^2$ 、 $R^3$  は同一または相異なって H または  $C_1 \sim C_{10}$  の直鎖または分枝アルキル基を示す。A は  $C_1 \sim C_{10}$  の直鎖又は分枝アルキル基、又は  $-R^6-O-R^7$  基を、B は  $-CH_3$  または  $R^1-O-$  を示す。ここで  $R^1$  は  $C_1 \sim C_{10}$  の直鎖又は分枝アルキル基

を示し、また  $R^6$  及び  $R^7$  は  $C_1 \sim C_4$  のアルキル基を示す。また  $D$  は  $H$  または  $CH_3$  基を示す。 $n^1$  は  $5 \sim 1000$  の整数である。

で表わされる繰返し単位を有するビニルエーテル  
 ルーマレイン酸系共重合体、

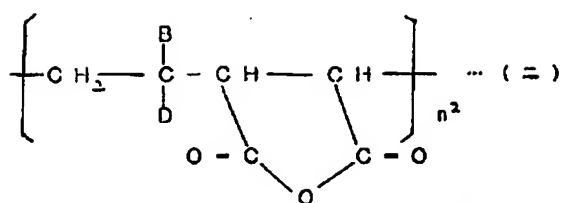
(口) 下記式



(但し式中  $A$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  は上記と同じ。 $n^3$  は 1~3 の整数を、 $n^4$  は 5~1000 の整数を示す。)

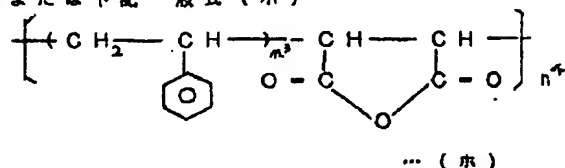
で表わされる繰返し単位を有するスチレン-マ  
レイン酸系共重合体、及び

(八) 下記一般式(二)



(但し式中  $n^2$  は 5 ~ 1000 の整数を示す。)

または下記一般式(ホ)



(但し式中  $n^3$  は 1 ~ 3 の整数を、また  $n^4$  は 5 ~ 1000 の整数を示す)

で表わされる高分子物質と、

N - アミノエチルピペリジン、N - アミノプロピルピペリジン、N - アミノエチル - 4 - ピペコリン、N - アミノプロピルピペコリン、N - アミノエチルモルホリン、N - アミノプロピルモルホリン、N - アミノピペリジン、N - アミノ - 4 - メチルピペコリン、イソニコチンア

ミド、ニコチンアミド、ピコリンアミド、2 - アミノピリジン、3 - アミノピリジン、4 - アミノピリジン、2 - ピコリルアミン、3 - ピコリルアミン、4 - ピコリルアミンから成る群から選ばれた少なくとも 1 種のアミン系化合物との反応イミド化合物の少なくとも 1 種を必須成分として含有して成ることを特徴とする金属圧延油組成物。

通、大量生産化がはかられ、潤滑性、循環安定性、作業性、廃水処理性等圧延油に対する要求が、増々苛酷なものとなってきており、その要求に充分対応出来る圧延油の開発がのぞまれているのが現状である。しかしながら従来の乳化剤を用いた圧延油は、種々の難点を有し、満足し得るものではなかった。即ち、従来の乳化剤を用いた圧延油では、乳化剤の種類、添加量を変化させ、圧延油と圧延材の表面に付着する油量(プレートアウト量)を増減させ、圧延潤滑性をコントロールしていた。しかしこのような乳化剤を用いた圧延油に於いては、プレートアウト量と、液循環安定性とは相反する傾向を示すものであって、エマルジョンの安定性を高めれば圧延材へのプレートアウト量が減少して潤滑性が不十分となり、またプレートアウト量を増大せんとすれば、エマルジョンが不安定になって循環使用する際に種々の支障をきたす欠点があった。また発生する鉄粉が不安定エマルジョンに付着し、冷間圧延鋼板を汚す所謂圧延汚れが生じ、後工程である洗浄、焼鈍工程に悪影響を

及ぼす難点も生じる。加えて圧延機自体及びその周辺にも付着し美観を損うばかりでなく作業上も問題が生じる。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 産業上の利用分野

本発明は金属圧延油組成物に関し、更に詳しくは乳化型金属圧延油組成物に関する。

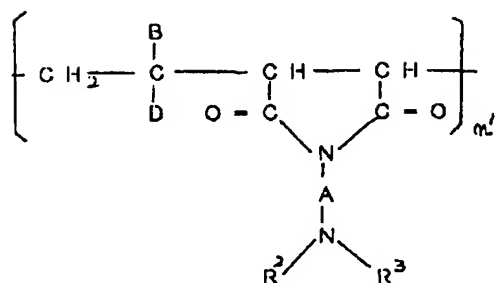
#### 従来技術

従来から一般に使用されている金属圧延油は潤滑油成分通常は油類、鉱物油または脂肪酸エステル等の基油に、防錆剤、極圧剤、油性向上剤、酸化防止剤等の各種の助剤を加え、これを乳化剤で O/W 型エマルジョンとして通常 0.1 ~ 20 % 程度の濃度で圧延加工部に供給している。しかしながら最近の圧延技術の進歩により圧延速度の高

#### 発明の目的

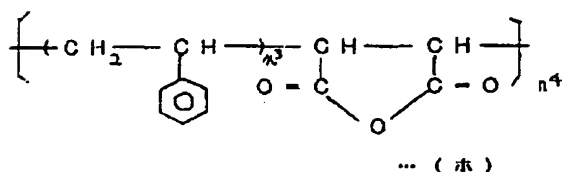
本発明者は上記従来の圧延油の欠点を解決するために従来から鋭意研究を続けて来たが、この研究に於いてある特定の高分子化合物を使用することにより上記欠点が解消出来、プレートアウト量を減少せしめずに液循環安定性の優れた乳化型圧延油が取得出来ることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。即ち本発明は、

- (1) (A) 動植物油類、鉱物油並びに脂肪酸エステル  
の少なくとも 1 種である潤滑油成分、及び  
(B) (イ) 下記式



(但し式中  $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  は同一または相異なって H または  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  の直鎖または分岐アルキル基を示す。A は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  の直鎖又は分岐アルキル基、又は  $-\text{R}^6-\text{O}-\text{R}^7-$  基を、B は  $-\text{CH}_3$  または  $\text{R}^1-\text{O}-$  を示す。ここで  $\text{R}^1$  は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  の直鎖又は分岐アルキル基を示し、また  $\text{R}^6$  は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  の直鎖又は分岐アルキル基を示し、また  $\text{R}^7$  は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  のアルキル基を示す。また D は H または  $\text{CH}_3$  基を示す。 $n^1$  は 5～1000 の整数である。)

で表わされる繰返し単位を有するビニルエーテル-マレイン酸系共重合体、

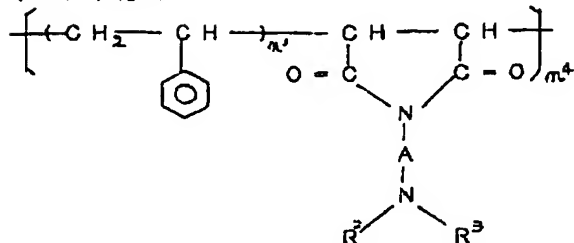


(但し式中  $n^3$  は 1～3 の整数を、また  $n^4$  は 5～1000 の整数を示す)

で表わされる高分子物質と、

N-アミノエチルピペリジン、N-アミノプロピルピペリジン、N-アミノエチル-4-ピペコリン、N-アミノプロピルピペコリン、N-アミノエチルモルホリン、N-アミノプロピルモルホリン、N-アミノピペリジン、N-アミノ-4-メチルピペコリン、イソニコチンアミド、ニコチンアミド、ピコリンアミド、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ピコリルアミン、3-ピコリルアミン、4-ピコリルアミンから成る群から選ばれた少なくとも 1 種のアミン系化合物との反応イミド化合物の少なくとも 1 種を必須成分として含有して成ることを特徴とする金属圧

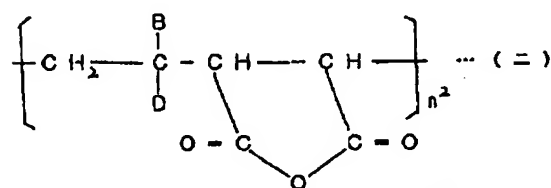
(ロ) 下記式



(但し式中 A、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  は上記と同じ。 $n^3$  は 1～3 の整数を、 $n^4$  は 5～1000 の整数を示す。)

で表わされる繰返し単位を有するスチレン-マレイン酸系共重合体、及び

(ハ) 下記一般式 (ニ)



(但し式中  $n^2$  は 5～1000 の整数を示す。)

または下記一般式 (ホ)

延油組成物。

に係るものである。

#### 発明の効果

本発明に於いては、上記式 (イ)～(ハ) で表わされる特定の高分子化合物の少なくとも 1 種を使用することにより、プレートアウト量が減少することなく優れた液性安定性を示す。更に詳しくは本発明圧延油組成物に於いては上記式 (イ)～(ハ) で表わされる特定の高分子化合物の優れた保護コロイド的作用によって、潤滑油成分はかなり大きな粒径を保って安定に水中に分散し、しかも分散している粒度分布もブロードな大きな幅をもつことなく、かなりせまい幅でシャープな分布を示し、極めて液性安定性が良い。また圧延加工部に供給されたときには、これが金属被圧延材に接触すれば粒径の大きな油粒子が金属被圧延材に厚く強力な潤滑膜を形成し、プレートアウト量が大きくなる効果を発揮する。

また本発明圧延油組成物は上記効果以外にも次の様な優れた効果を発揮する。

- (i) エマルジョン濃度並びにクーラント（使用時に圧延油を水に希釈した状態）に於いて温度の影響を受けることが極めて少なく、温度の変化によってエマルジョンの状態が変化せず安定して使用出来、圧延作業管理が大変容易となる。
- (ii) スカムや金属粉が混入してもエマルジョン中の潤滑油成分の粒径の変化が非常に少なく、またスカムや鉄粉を親水化するためミル（圧延機）よこれが改善される。
- (iii) 金属被圧延材の表面の清浄性が大きく向上する。この際被圧延材の表面が清浄化されていないと後工程の焼鈍に於いてエッジカーボン等が生じ好ましくない。
- (iv) 潤滑性が従来の圧延油に比し2～10%程度も大きく向上する。

#### 発明の構成

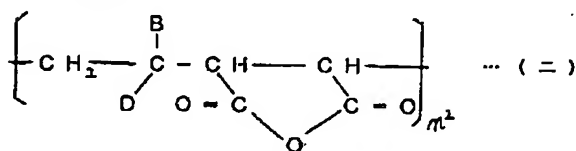
本発明の圧延油組成物は基本的には、油脂、鉱物油および脂肪酸エステルと少なくとも1種から成る潤滑油成分に、上記式（イ）～（ハ）で表わ

される高分子化合物の少なくとも1種を配合したものである。

本発明に於いて使用される潤滑油成分としては従来からこの種圧延油組成物に使用されて来たものがいずれも使用出来、その代表例として油脂、鉱物油および脂肪酸エステルが挙げられ、これ等は1種または2種以上の混合系で使用出来る。具体的には、たとえばスピンドル油、マシン油、タービン油、シリンダー油等の鉱物油；鯊油、牛脂、豚脂、ナタネ油、ヒマシ油、ヌカ油、パーム油、ヤシ油等の動植物油の油脂；牛脂、ヤシ油、パーム油、ヒマシ油等から得られる脂肪酸と炭素数1～22の脂肪族1価アルコール、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ペンタエリスリトール等とのエステルが挙げられる。

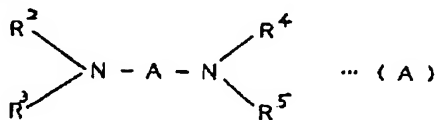
本発明で使用する式（イ）で表わされる高分子化合物は、その製法は何等限定されないが、たとえば次の様な方法で製造される。

下記一般式（ニ）



（但し、B、D、及び $n^2$ は前記に同じ）

で表わされる繰返し単位を有する高分子物質を、ホルムアルデヒド、N、Nジメチルホルムアミドやジオキサン等の適宜な溶媒に溶解した後、下記一般式（A）



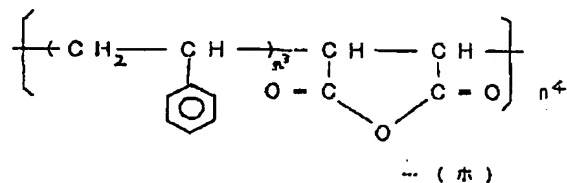
（但し $\text{R}^2 \sim \text{R}^3$ 及びAは前記に同じ、 $\text{R}^4$ と $\text{R}^5$ は $\text{R}^2$ と $\text{R}^3$ と同じ）

で表わされるジアミンを、上記高分子物質の繰返し単位当り、1.0～1.5当量加え、加温下通常70～200℃程度好ましくは90～180℃程度でイミド化して製造出来る。

上記（ニ）の高分子物質は、たとえば次の様な

方法で製造される。即ち無水マレイン酸（1モル比）、とアルキルビニルエーテル（1、2モル比）をジメチルホルムアミドやジオキサン等の適宜な溶媒中、過酸化ベンゾイル、過酸化ジターシャリブチル、アゾビスイソブチロニトリル等の適宜な重合開始剤の存在下、溶液重合させることにより製造することが出来る。この高分子物質の重合度は5～1000程度、平均分子量は2000～100万程度のものである。

また前記（ロ）で表わされるスチレン-マレイン酸系共重合体も、前記（イ）の製造に於いて高分子物質（ニ）に代えて下記一般式（ホ）



（但し $n^3$ は1～3の整数、 $n^4$ は1～1000の整数を示す）

で表わされる繰返し単位を有する高分子物質を用

いて同様に製造することが出来る。

また前記(ハ)で表わされるイミド化物を製造する際のイミド化の反応条件も前記(イ)の共重合体の製造時の反応条件とほぼ同様である。

本発明に於いて使用する上記式(イ)～(ハ)の各化合物のうち、好ましいものを示せば次の様なものである。即ち先ず式(イ)に於いては  
Aが $C_2 \sim C_6$ の直鎖又は分岐アルキル基、  
Bが $CH_3$ 又は $R^1-O-$ 中 $R^1$ が $C_1 \sim C_8$ の直鎖又は分岐アルキル基、

DがH又は $CH_3$ 、

$R^2$ 及び $R^3$ が $C_1 \sim C_4$ の直鎖又は分岐アルキル基、

$n^1$ が100～600、

のものである。

また共重合体(ロ)については、

Aが $C_1 \sim C_6$ の直鎖又は分岐アルキル基、

$R^2$ 及び $R^3$ が $C_1 \sim C_4$ の直鎖又は分岐アルキル基、

$n^1$ が6～500、

くは8～20の脂肪酸イオンを用いた場合には本発明に使用する高分子物質(イ)～(ハ)は圧延油の基油に均一に溶解する。従って使用現場に於いては従来の圧延油同様、水に所定濃度に希釈するのみで均一なエマルジョンが形成される。これに対して、対イオンとして炭素数1～20の脂肪酸イオンを除く対イオンを使用した場合には、高分子化合物(イ)～(ハ)は、基油に均一溶解しがたく使用現場に於いて圧延油と分散剤を各々所定濃度に水に希釈してエマルジョンを形成することが好ましい。

本発明に於いては上記一般式(イ)～(ハ)で表わされる化合物はこれ等の1種でも或いは2種以上併用しても良い。

これ等本発明の高分子化合物は圧延油組成物全量に対して0.1～10重量%好ましくは0.5～5重量%になるように配合する。

本発明の金属圧延油組成物には、上記成分の他、必要に応じて公知の各種添加剤、たとえば防錆剤、油性向上剤、極圧剤、酸化防止剤等を添加するこ

のものである。

また、イミド化物(ハ)についてはN-アミノプロピルピペリジン、のものである。

本発明に於いては上記一般式(イ)～(ハ)で表わされる化合物の少なくとも1種を使用することを必須としているが、好ましくはこれ等化合物と対イオンを形成する物質を併用する。この際使用される対イオンとしてのアニオンとしては、たとえば硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオン、グリコール酸イオン、リン酸イオン、硫酸イオン、炭素数1～20の脂肪酸イオン等が挙げられる。

通常圧延油は製造工場に於いて、油酸、鉱油或いはエステル等を基油とし、これに、必要に応じ油性向上剤、極圧添加剤、防錆添加剤、酸化防止剤、乳化剤等の1種または2種以上を配合した組成物を輸送し、実際使用される現場に於いて水に0.1～10%の濃度に希釈、エマルジョン化して使用される。

このため対イオンとして炭素数1～20好まし

とが出来る。

上記各種添加剤は、必要に応じ圧延油組成物全量に対して、それぞれ0～10%、0～20%、0～3%、0～5%の割合で添加することが出来る。

防錆剤としては、アルケニルコハク酸及びその誘導体、オレイン酸等の脂肪酸、ソルビタンモノオレート等のエステル又はその他アミン類等が、油性向上剤としては、オレイン酸、ステアリン酸等の高級脂肪酸及びその誘導体であるエステル又はダイマー酸等の二塩基酸が、また、極圧剤としては、トリクレジルホスフェート等のリン系化合物及びジアルキルジチオリン酸亜鉛等の有機化合物が、酸化防止剤としては、2,4-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール等のフェノール系化合物、フェニル-α-ナフチルアミン等の芳香族アミン等がそれぞれ例示される。

本発明の金属圧延油組成物は、上記圧延油成分と、水溶性高分子化合物とを単に同時混合するか、或いは、水分量が80%位までの濃厚溶液として

調製しておき、使用時水で希釈することにより使用される。

### 実施例

以下に実施例並びに比較例を示して本発明を具体的に説明する。但し下記例に於いて使用した分散剤A～Gは夫々次のものを示す。

#### 高分子分散剤

A: イソブチルビニルエーテルと無水マレイン酸の共重合体のN, N-ジメチルアミノプロピルアミンによるイミド化物

重合度 = 400  $\overline{MW} = 112000$

B: メチルビニルエーテルと無水マレイン酸の共重合体のN, N-ジエチルアミノエチルアミンによるイミド化物

重合度 = 600  $\overline{MW} = 15200$

C: オクチルビニルエーテルと無水マレイン酸の共重合体のN, N-ジメチルアミノエトキシプロピルアミンによるイミド化物

重合度 = 60  $\overline{MW} = 23000$

D: エチルビニルエーテルと無水マレイン酸の共

重合体のN, N-ジメチルアミノエトキシプロピルアミンによるイミド化物

重合度 = 60  $\overline{MW} = 23000$

付着量 =  $w_1 - w_2$

#### < 圧延試験 >

二段試験圧延機を用いて、下記圧延条件にて7パス圧延し、伸び率 = 3.4時点に於ける圧延荷重(t数)を測定し、下記式による圧延相対比を求めた。

#### ※圧延条件

圧延材料: 鉄鋼板(S.P.C.C)厚さ2.2mm×巾50mm×長さ500mm

圧延速度: 13m/分

圧延ロール: 直径150mm、間隔200mm

ブライドルール

クーラント温度: 50～55℃

クーラント濃度: 5%エマルジョン

重合体のN, N-ジメチルアミノネオペンタミンによるイミド化物

重合度 = 200  $\overline{MW} = 56000$

E: オレイルビニルエーテルと無水マレイン酸の共重合体のメチルアミノプロピルアミンによるイミド化物

重合度 = 10  $\overline{MW} = 5500$

F: スチレンと無水マレイン酸の共重合体のN, N-ジメチルアミノプロピルアミンによるイミド化物

重合度 = 200  $\overline{MW} = 57800$

G: イソブチルビニルエーテルと無水マレイン酸の共重合体のN-アミノプロピルピペリジンによるイミド化物

重合度 = 800  $\overline{MW} = 250000$

#### 実施例1～7

上記分散剤を用い、第1表に示す所定の成分と所定の配合量で配合して圧延油組成物を調製した。

かくして得られた各組成物について、各種特性を測定した。この結果を第2表並びに第1～4図

バススケジュール: 7パス

※圧延相対比 =  $\frac{\text{本発明圧延油の圧延荷重(t数)}}{\text{市販圧延油の圧延荷重(t数)}}$

#### < 鋼板明度試験 >

試験圧延した鋼板表面に市販メルテングテープを貼付、次いで剥離し、該テープを標準白色台紙に貼りつけた表面を日本電色工業製色差計ND-101D型でその明度を測定した。完全黒色を0、標準白色台紙の明度を85として求める。

#### < 劣化テスト >

本発明圧延油(3%エマルジョン)を下記第5図に示す循環劣化試験機で7日間劣化試験を行い、試験前後の粒径分布を測定した。但し第5図中(1)はタンク(液温55℃±5℃)、(2)はフィルター、(3)はポンプ(25ℓ/min)、(4)は回転ドラム(30φcm×20cm<sup>2</sup>)を示す。この回転ドラム(4)中には1/2鋼球ボール150個、2cm×2cm×1cm練物ブロック8個を内在せしめ、115rpmで回転するものである。

第1～4図に於ける実線は試験前の粒径分布を



表わし、また点線は試験後の粒径分布を表わす。

実施例	1	2	3	4	5	6	7	比較例
牛 油	99			55	40	30	70	97
オレイルオクタノエート		99		45	29	50	29	
パーム油			99		30	19		
真分子分散油	A	1						
B		1						
C			1					
D				1				
E					1			
F						1		
G							1	
リン酸	0.5						0.8	
プロピオン酸				0.7		0.2		
グリコール酸		0.3						
ラウリン酸			1.0		1.2			
ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	9

第 2 表

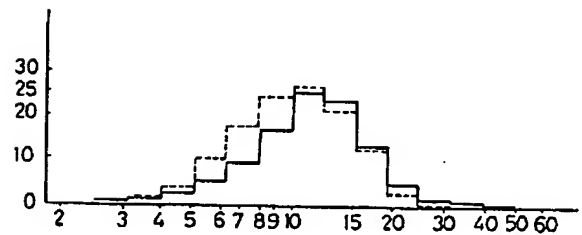
	付着量 (g/ml)	圧延相対 比	腐蝕明度	粒径 ( $\mu$ )	コーンターカウ ンターによる 粒径分布
実施例 1	0.96	0.98	67.3	11.2	第 1 図
実施例 2	1.05	0.95	64.2	10.8	
実施例 3	1.02	0.98	65.7	13.5	
実施例 4	1.15	0.96	64.4	12.7	第 2 図
実施例 5	1.07	0.97	66.1	11.8	
実施例 6	1.20	0.92	64.5	12.5	第 3 図
実施例 7	0.97	1.00	62.5	14.4	
比較例	0.90	1.00	63.2	6.0	第 4 図

#### 4. 図面の簡単な説明

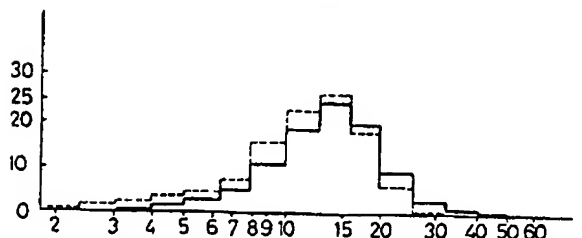
第 1～4 図は各圧延油組成物の劣化試験の結果を示す図面であり、また第 5 図は劣化試験の方法を示す図面である。

- 1 …… タンク
- 2 …… フィルター
- 3 …… ポンプ
- 4 …… 回転ドラム

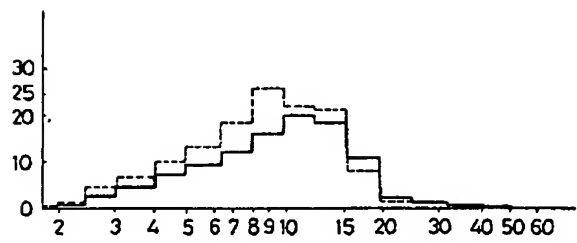
第 1 図



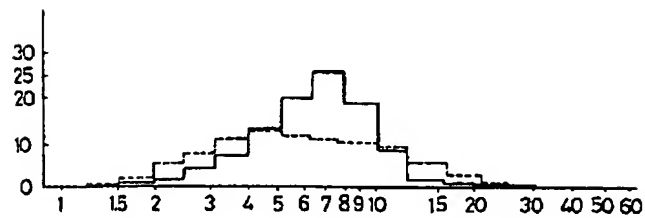
第 2 図



第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖

